Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Zur Kenntnis des dreiwertigen Thalliums, insbesondere der Thallisulfate und -selenate.

Auszug aus einer Schrift
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
bei der
Hohen Philosophischen Fakultät der
Schles. Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

vorgelegt von

Hugo Wilk.

Promotion: 23. Mai 1923.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU
Schlesische Buchdruckerei und Verlag Karl Vater, Breslau 10, Matthiasstr. 12

Lebenslauf.

Ich, Hugo Wilk, wurde am 28. März 1897 als Sohn des Oberschichtmeisters Bartholomäus Wilk und seiner Ehefrau Anna, geb. Hoppe in Eichenau, Kreis Kattowitz geboren. Ostern 1907 trat ich in die Quinta des Kgl. Gymnasiums zu Myslowitz ein, das ich im August 1914 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um als Freiwilliger ins Heer einzutreten. Vom 1. November 1914 bis Juli 1918 war ich an den Kämpfen der 11. I. D. an der Westfront beteiligt. In dieser Zeit wurde ich zweimal verwundet, erhielt das E. K. I. und II. und wurde Offizier. Im August 1918 geriet ich in englische Gefangenschaft und blieb daselbst bis Ende 1919. Am 10. Januar 1920 wurde ich als Studierender der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie an der Universität Breslau immatrikuliert. In den Semesterferien arbeitete ich praktisch in mehreren oberschlesischen Laboratorien. Am 15. Februar 1921 bestand ich das anorganische Verbandsexamen, das organische am 15. November 1921. Seit dieser Zeit war ich an der Abfassung vorliegender Arbeit beschäftigt.

Rigorosum bestanden am 14. Februar 1923.

Referent: Professor Dr. Jul. Meyer.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität.

Einander widersprechende Ergebnisse in den Arbeiten Crookes, Streckers, Willms, Marschalls und R. J. Meyers über Salze des dreiwertigen Thalliums, insbesondere über Thallisulfate gaben die Veranlassung, die vorhandenen Widersprüche durch eine planmäßige Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Tl_2O_3, SO_3, H_2O zu klären, im Anschluß daran als Vergleich das bisher unbearbeitete Gebiet der Thalliselenate zu untersuchen und die auf beiden Seiten erzielten Ergebnisse miteinander zu vergleichen. Es wurden die Bodenkörper, die sich in Thallisulfatlösungen bei bestimmten Temperaturen und bei bestimmten Säurekonzentrationen bildeten, der Analyse unterworfen. Durch Einzeichnen der Analysenbefunde in ein Koordinatensystem, dessen Abszisse die Säurekonzentration in Prozenten Schwefelsäure und dessen Ordinate die Temperatur bedeutete, konnten Existenz und Existenzgrenzen der in Frage stehenden Salze festgestellt werden.

Es zeigte sich, daß bei allen Säurekonzentrationen zwischen 20^0 und 95^0 ein normales Thallisulfat weder als Anhydrid noch als Hydrat in stabiler Form auftritt. Ferner zeigte sich, daß nur ein einziges basisches Sulfat, das Dihydrat $Tl(OH)SO_4 + 2H_2O$, und ebenso nur ein saures Salz, die Thallischwefelsäure als Tetrahydrat in diesen Grenzen Bestand hat. Das basische Salz entsteht bei hoher Temperatur und niedriger Säurekonzentration, das saure bei hoher Säurekonzentration und niederer Temperatur. Die Umwandlung des basischen in das saure Salz geht bei der Temperaturkonstanten $t = 20^0$ bei $43\,^0/_0\ SO_4$ = Konzentration und bei der Temperaturkonstanten $t = 80^0$ bei $65\,^0/_0\ SO_4$ = Konzentration vor sich.

Die Gleichgewichtsuntersuchungen an den Thalliselenaten ergaben die Existenz von nur zwei den Thallisulfaten entsprechenden Selenaten, dem basischen Selenatmonohydrat $Tl(OH)SeO_4 + 1H_2O$ und dem Dihydrat der Thalliselensäure $TlH(SeO_4)_2 + 2H_2O$. Die Bildungsweise und die Beständigkeitsgrenzen der Selenate entsprechen ganz denen der Sulfate außer der Tatsache, daß die Selenate niedriger hydratisiert sind als die den gleichen Bedingungen entsprechenden Sulfate.

Im Anschluß an die Gleichgewichtsuntersuchungen über Thallisulfate und -selenate wurden die Ergebnisse Benraths aus seinen Untersuchungen über Thallothallisulfate [Zeitschrift für anorg. Chem. 121, 371 (1922)] an den bisher unbekannten Thallothalliselenaten bestätigt und die den Sulfaten entsprechenden Salze $Tl_2SeO_4, Tl_2(SeO_4)_3$ und $5\,Tl_2SeO_4, Tl_2(SeO_4)_3$ dargestellt, von denen das 1 : 1 Salz farblos und das 5 : 1 Salz tiefgelb ist. Alle Thallisulfate und -selenate hydrolysieren mit den geringsten Mengen Wasser.

Um Einblicke in den Vorgang der Hydrolyse der Thallisalze zu erhalten, wurde versucht, Ammoniakanlagerungsprodukte zu erhalten. Zwar wurden sehr schöne farblose, an der Luft aber höchst unbeständige Kristalle der Zusammensetzung $Tl_2(SO_4)_3 \cdot 12\,NH_3 \cdot 12\,H_2O$ und $Tl_2(SeO_4)_3 \cdot 12\,NH_3 \cdot 12\,H_2O$ erhalten, doch zeigte es sich unmöglich, definierte Hydrolysenzwischenprodukte zwischen diesem Salz und dem Endprodukt Thallihydroxyd zu erhalten.

R. J. Meyer erwähnt in seinen Untersuchungen über Thallisulfate [Ber. **36**, 239 (1902)] ein Salz der Zusammensetzung $Tl^{I}Tl^{III}Br_2SO_4$ als gelbes, leichthydrolysierendes Glied einer bis dahin unbekannten Reihe von Thallisalzen. Es wurde das entsprechende $Tl^{I}Tl^{III}Br_2SeO_4$ auf gleiche Weise dargestellt. Entsprechende Jodverbindungen ließen sich nicht darstellen, während sich die entsprechenden Chlorverbindungen sowohl durch längeres Behandeln der trockenen Bromoverbindungen mit trocknen Chlor als auch durch Einwirkung von konz. HCl auf $TlH(SO_4)_2 + 4\,H_2O$ und $TlH(SeO_4) + 2\,H_2O$ darstellen ließen.

1) $Tl^{I}Tl^{III}Br_2SO_4 + Cl_2 = Tl^{I}Tl^{III}Cl_2SO_4 + Br_2$

2) $2\,[TlH(SO_4)_2 + 4\,H_2O] + 4\,HCl = Tl^{I}Tl^{III}Cl_2SO_4 + Cl_2 + 8\,H_2O$

Das Nichtbestehen der Jodosalze in dieser Reihe ist nach den Untersuchungen von Abegg und Maitland über Thallium-Jodverbindungen erklärlich.